Ueber

die Geschwindigkeit der Einwirkung von alkoholischem Kali

auf einige Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosoph. Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Semion Aisinmann

aus Odessa (Russland).

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchhandlung.

1892.

Seinen teuren Eltern

aus Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe auf Veranlassung des Herrn Dr. M. Wildermann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen innigsten Dank Herrn Dr. M. Wildermann aussprechen zu dürfen für das wohlwollende Entgegenkommen und die wertvollen Ratschläge, welche er mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilte.

Auch erlaube ich mir, meinem sehr geehrten Lehrer Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. C. Engler für seine freundliche Hilfeleistung in Rat und That während meiner Studienzeit an dieser Stelle zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0085

Einleitung.

Zu den wenigen, aber sehr fruchtbaren Errungenschaften der physikalischen Chemie gehört zur Zeit die Wilhelmy'sche und Guldberg-Waag'sche Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen Zeit, Masse und Entfernung bei den chemischen Reaktionen.

Jeder chemische Vorgang braucht zu seinem Verlauf eine bestimmte Zeit. Diese ist von der Natur der auf einander wirkenden Körper, von der Menge der in Volumeneinheit auf einander wirkenden Stoffe, sowie von der Temperatur abhängig.

Die Gesetze, nach welchen die chemischen Vorgänge verlaufen, sind im Zusammenhange erst in der jüngsten Zeit studiert worden.

Dennoch finden wir die Grundprinzipien, wenn auch ohne scharfe Definition, bei vereinzelten Autoren schon längst mehr oder weniger klar ausgesprochen.

So hat schon C. F. Wenzel im Jahre 1777 [1]) aus der Zeit, die verschiedene Metalle zur Auflösung in einer Säure brauchen, einen Schluss auf ihre Verwandtschaft zu dieser gezogen; er giebt an, dass die erforderliche Zeit in dem Verhältniss zunimmt, wie die Säure während der Reaktion verdünnt wird.

Ähnliche Gesichtspunkte stellt Berthollet in seiner

[1]) Lehre von der Verwandtschaft, Dresden 1777, S. 28.

»Statique chimique« auf. Er stellt den chemischen Vorgang in eine Abhängigkeit von der Grösse der wirksamen Kräfte, hebt aber hierbei gleichzeitig hervor, dass durch den Verlauf des Vorganges selbst eine Ursache gegeben ist, welche denselben um so mehr verlangsamt, je mehr er sich seinem Ende nähert; mit der Abnahme der wirkenden Stoffe, welche eine Folge ihrer Wechselwirkung ist, nimmt namentlich auch die Grösse der auf einander wirkenden Kräfte ab.

Das von Newton aufgestellte Gesetz der Temperaturausgleichung, nach welchem der Uebergang von Wärme in jedem Augenblicke den vorhandenen Temperaturunterschieden proportional erfolgt, wurde von Berthollet auf chemische Vorgänge übertragen. Er gebraucht sogar das Wort »Fortpflanzung« (Propagation) der chemischen Wirkung, nach Analogie der Fortpflanzung der Wärme. Er dehnt diese Analogie noch weiter aus, indem er den Stoffen eine spezifische »chemische Leitfähigkeit« zuschreibt, wie sie eine spezifische Wärmeleitfähigkeit besitzen.

Dennoch fehlte es ebenso Wenzel, wie Berthollet an einem scharf definirten Begriff für das Verhältnis der bei einem chemischen Vorgang umgewandelten Stoffmengen zu der Zeit, in welcher diese Umwandlung stattgefunden hat.

Dies geschah erst durch Wilhelmy[1]), welcher den Anschauungen von Wenzel und Berthollet einen mathematischen Ausdruck verliehen hat, ohne jedoch, wie es scheint, von jenen Kenntnis gehabt zu haben.

Wilhelmy untersuchte die Einwirkung verschiede-

[1]) Pogg. 81, 413 und 499 1850.

ner Säuren auf Rohrzucker. Zusammengebracht in wässeriger Lösung mit irgend welcher Säure zerfällt derselbe in Dextrose und Lävulose, wobei sich das optische Drehungsvermögen sehr stark ändert.

Man kann aus dem zu irgend welchen Zeiten gemessenen Werte desselben die Menge des umgewandelten Zuckers leicht berechnen. Letzterer ist der einzige Stoff, welcher der chemischen Umsetzung unterliegt, während die Säure unverändert bleibt.

Wilhelmy macht nur die Voraussetzung, dass unter sonst gleich bleibenden Umständen die Menge des in einem Zeitelement sich umwandelnden Zuckers proportional der eben vorhandenen Menge unveränderten Zuckers ist. (Völliges Analogon der Newton'schen Annahme für die Wärmeleitung.)

Sei A die ursprünglich vorhandene Zuckermenge und sei zur Zeit ϑ die Menge x umgewandelt, so ist das Verhältniss der im Zeitelement $d\vartheta$ umgewandelten Menge dx zu dieser Zeit gegeben durch

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A-x),$$

wo $(A-x)$ der nicht verwandelte Rest des Zuckers und C eine Konstante ist.

Wilhelmy's Annahme ist aber die, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke der Menge reaktionsfähiger Stoffe proportional sei.

Wilhelmy hat seine Gleichung durch den Versuch geprüft und fand sie durch denselben bestätigt.

Später sind ähnliche Versuche von Fleury[1]) mit gleichem Resultat ausgeführt worden und in neuerer

[1]) A. Ch. ph. (5) 7, 381. 1876.

Zeit von Ostwald[1]) eine grosse Zahl derartiger Bestimmungen zu anderen Zwecken gemacht, welche alle das Gleiche ergaben.

Dass das von Wilhelmy für den Zucker gefundene Ergebnis eine allgemeine Bedeutung hat, zeigen die Versuche, welche von C. Wittwer[2]) ausgeführt worden.

Derselbe zeigte, dass die Geschwindigkeit des Vorganges bei der Verwandlung von Chlorwasser unter dem Einflusse des Lichtes in Salzsäure und Sauerstoff der jeweilig vorhandenen freien Chlormenge proportional ist.

Harcourt und Esson[3]) zeigten, dass auch ganz andere Vorgänge demselben Gesetz folgen.

Wenn übermangansaures Kali mit einem grossen Überschuss von Oxalsäure reduziert wird, so verschwindet es gleichfalls der logarithmischen Formel gemäss.

Ähnliche Ergebnisse gab die von denselben Autoren später[4]) ausgeführte Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffhyperoxyd und Jodwasserstoff:

$$H_2 O_2 + 2 H\mathcal{J} = 2 H_2O + 2\mathcal{J}$$

Ostwald's[5]) Beobachtung über den Zerfall der wässerigen Lösung von Methylacetat in Methylalkohol und Essigsäure, sowie die Versuche von Van t'Hoff[6]) bestätigten auch diese Formel.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 29, 385. 1884.
[2]) Pogg. 96, 373. 1855.
[3]) Phil. Frans. 1866, 193.
[4]) Phil. Frans. 1867, 117.
[5]) J. pr. Chr. 28, 449. 1883.
[6]) Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884, S. 14.

Es ergiebt sich somit allgemein, dass der Verlauf einer chemischen Reaktion, unabhängig von der Natur der in der Reaktion beteiligten Stoffe, durch ein ganz bestimmtes Gesetz geregelt ist, welches seiner Form nach mit dem für die Wärmeleitung und Diffusion giltigen übereinstimmt.

Von den Stoffen, an welchen die Reaktion stattfindet, sowie von der Temperatur und anderen Umständen hängt nur die Konstante ab; durch diese ist der zeitliche Verlauf des Vorganges endgiltig bestimmt.

Die Annahme Wilhelmy's hat schon darum an und für sich eine grosse Wahrscheinlichkeit, weil sie mit den Annahmen über Wirkung anderer Art, wie die Gravitation, die elektrostatische und elektrodynamische Anziehung und Abstossung im Einklange steht.

Indessen findet die Formel

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)$$

nicht überall Anwendung. Sie ist nur für homogene Systeme giltig; ebenso gilt die einfachere Formel Wilhelmy's nur bei der Voraussetzung, dass während des Prozesses nur ein Stoff die Umwandlung erleidet; wo aber zum Zustandekommen einer Reaktion mehrere Stoffe erforderlich sind und die Mengen derselben auf den Gang der Reaktion von einem bestimmenden Einfluss sind, gilt eine kompliziertere Formel, die alle auf einander wirkenden Stoffe berücksichtigt.

Die Grundlagen bleiben auch für diesen verwickelteren Fall unveränderlich: die Reaktionsgeschwindigkeit wird der wirksamen Menge jedes einzelnen Stoffes proportional sein.

Die Gleichung für die Reaktion zweiter Ordnung nimmt daher den Ausdruck:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C\,(A - x)\,(B - x) \ldots\ldots$$

Diese Gleichung hat eine ziemlich verwickelte Geschichte. Zuerst findet sie bei Berthellot (wenn auch nicht am richtigen Platz — bei den Untersuchungen der Esterifikation) Anwendung.[1])

In sehr vollendeter Weise haben Esson und Harcourt[2]) die Gesetze des Verlaufes chemischer Vorgänge dargestellt und die obige Formel experimentell bestätigt; auch haben fast gleichzeitig und unabhängig von den oben erwähnten Autoren dieselbe Formel C. M. Guldberg und P. Waage entwickelt[3]); von zahlreichen anderen Autoren wurde dann die komplizirtere Formel mit Erfolg angewendet.

Aus folgenden Gründen war es von Interesse, die Geschwindigkeit der Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst alkoholischen Kali's aus den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zu untersuchen.

Erstens ist die Einwirkung von alkoholischem Kali auf gesättigte und ungesättigte Halogenderivate und die Anlagerung von Brom an ungesättigte Halogenderivate resp. ungesättigte Kohlenwasserstoffe die wichtigste und bequemste Methode zur Darstellung von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten resp. von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Es ist daher von Wichtigkeit, sich ein genaues Bild über den Ver-

[1]) An. ch. ph. (3) 66, 110. 1862.

[2]) Phil. Frans. 216. 1866.

[3]) Etudes sur les affinités chimîques, 10. Christiania 1867.

lauf dieser Prozesse zu verschaffen, um zu allgemeinen Gesichtspunkten rein chemischer Natur gelangen zu können.

Zweitens machte Wildermann[1]) eine vorläufige Mitteilung über die Geschwindigkeit der Halogenierung der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, wo er folgende zwei Sätze aufstellt:

Erstens, je mehr der positive Kohlenwasserstoff durch das weitere Eintreten von negativen Elementen neutralisiert wird, desto langsamer wird seine weitere Substitution durch *Br (Cl)*; hierbei ergiebt sich, dass die Konstitution und die physikalischen Eigenschaften der Körper von Einfluss sind.

Zweitens, je grösser der positive Teil im Halogenderivat, desto rascher wird seine Substitution durch Halogene von statten gehen.

Es ergab sich in der That, dass bei der Einwirkung von Brom auf Aethylenbromid, Propylenbromid, Trimethylenbromid, Isoamylenbromid in der Wärme, sowie im Sonnenlichte, dieser Satz seine volle Geltung hat.

Die beiden oben angegebenen Sätze finden ihre Geltung bei den gesättigten, sowie ungesättigten Verbindungen.

Dies liess annehmen, dass bei der vorgenommenen Untersuchung zwischen der Zahl der CH_2-Gruppen, der Art und Zahl der negativen Elemente im Halogenderivat, sowie der Konstitution des organischen Radikals ein gewisser Zusammenhang sich ergeben wird.

Drittens hat Wildermann[2]) eine neue Methode

[1]) B. XXIII, 3174.

[2]) J. pr. Ch. 44, S. 469—492.

zur Bestimmung der Konstitution von gesättigten und ungesättigten Halogenderivaten resp. ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (welche von höherem Kohlenstoffgehalt und höherem Halogengehalt sein mögen, sowie mehrere doppelte und dreifache Bindungen enthalten mögen) entwickelt, die darin besteht, dass sie die Zahl der für die Konstitution der betreffenden gesättigten und ungesättigten Verbindung theoretisch möglichen Kombinationen auf Grund der successiven Anlagerung von Brom bis zur Sättigung und Maximalabspaltung von Bromwasserstoff direkt und indirekt bis auf eine theoretisch einzig mögliche zu reduzieren sucht. Es ist daher von Wichtigkeit, durch eine eingehende Untersuchung der Bromwasserstoffabspaltung einen klaren Begriff zu erhalten, in wie weiten Grenzen die obenerwähnte Methode der Konstitutionsbestimmung angewendet werden kann und auch mit welchen Schwierigkeiten ihre Durchführung verbunden ist.

Es unterliegt endlich keinem Zweifel, dass eine eingehende Untersuchung der Halogenwasserstoffabspaltung aus den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe noch Licht auf manche andere chemische Prozesse werfen wird. Hier ist besonders hervorzuheben die Cyanierung. Während die diprimären Bromide der Olefine von normaler Struktur, soweit dieselben untersucht sind, wie Äthylenbromid, Trimethylenbromid bei der Einwirkung von Cyankalium in Alkohol in ziemlich glatter Weise reagieren und nach den Angaben von Henry[1]) circa 80 Prozent der theoretischen Ausbeute an Dinitril geben, geht die Cyanierung der

[1]) Chem. Zentralblatt 1885, 328.

Isoverbindungen ausserordentlich schlecht von statten. Die von verschiedener Seite schon zahlreich angestellten Versuche (Bauer und Schuler[1]), Hell und Schad[2]), um zu den Dinitrilen, beziehungsweise zu den davon sich ableitenden zwei-basischen Säuren zu gelangen und darauf eine zweckmässige Darstellungsmethode der Homologen der Bernsteinsäure zu gründen, führten nicht zu den gewünschten Resultaten.

Es war daher von Interesse den Ursachen nachzuspüren, welche diese geringe Umsetzung in dem gewünschten Sinne hervorrufen und die Natur der an Stelle des Nitrils reichlich hierbei auftretenden Huminsubstanzen aufzuklären.

In der Verfolgung dieser Aufgabe gelangten Hell und Wildermann[3]) zu dem sehr interessanten allgemeinen Satz, dass „alle Substanzen, welche unter Einwirkung des Cyankaliums leicht Halogenwasserstoff verlieren, zur Huminbildung Veranlassung geben, indem die hierbei in Freiheit gesetzte Blausäure unter den gegebenen Verhältnissen in die schon längst als Azulminsäure oder Hydrazulminsäure bekannten Verbindungen sich verwandelt.

Da nun aber bei der Cyanierung von Halogenderivaten der Fettkohlenwasserstoffe, sowie der Fettsäuren immer mehr oder weniger Huminsubstanzen hervortreten, so ist die Halogenwasserstoffabspaltung durch das Cyankalium eine ganz allgemeine Erscheinung.

Da aber das alkoholische Cyankalium, wie die Versuche von Wildermann gezeigt haben, denselben

[1]) Wiener Akad. Ber. II, Abtheil. 76, 77.
[2]) Inauguraldissertation Bern 1886.
[3]) B. XXIII 3212.

Halogenwasserstoff abspaltet, wie das alkoholische Kali, und von diesem letzteren sich nur insofern unterscheidet, dass es unter denselben Verhältnissen nur schwächer, langsamer wirkt, so war es zu erwarten, dass die Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Halogenderivaten der Fettkohlenwasserstoffe auch weiteres Licht in die Verhältnisse des Prozesses der Cyanierung hineinbringen werde.

Die vorliegende Arbeit verfolgt somit nicht nur den Zweck, einige Beiträge zur chemischen Dynamik zu machen, sondern hauptsächlich einige rein chemische Fragen auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen zu lösen.

Wenn die Lösung aller dieser Fragen noch nicht vollendet ist, so liegt der Grund einerseits darin, dass es in keiner Wissenschaft so schwer ist, zu allgemeinen Gesichtspunkten zu gelangen, wie gerade in der Chemie, wo bei einem jeden Prozess so vieles gleichzeitig in Spiel mit hineinkommt, anderseits in der Schwierigkeit und Peinlichkeit, mit welcher die physikalisch-chemischen Untersuchungen verknüpft sind, um zu gewünschten Konstanten gelangen zu können.

Es lassen sich jedoch schon jetzt manche sehr interessante Ergebnisse aus meinen Untersuchungen ableiten.

Specieller Teil.

In der vorliegenden Arbeit, welche nur einen Teil einer umfangreichen Untersuchung bildet, ist speciell die Einwirkung von alkoholischem Kali auf einige Mono- und Dihalogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe einem näheren Studium unterworfen worden. —

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf gesättigte Monohalogenderivate $C_nH_{2n+1}X$ entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der Konstitutionsformel C_nH_{2n}; die Halogenwasserstoffabspaltung gehs in einer Richtung vor sich nur in dem Falle, wenn das Halogen am Ende der Kette sich befindet. Dagegen findet sie in zwei oder sogar in drei Richtungen statt, wenn das Halogen in der Mitte der Kette sich befindet; in diesem letzten Falle entsteht in den überaus meisten Fällen der eine ungesättigte Kohlenwasserstoff als Hauptprodukt und gleichzeitig der andere als Nebenprodukt.

Diese gleichzeitige Bildung von isomeren ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus den Monohalogenderivaten findet nicht nur bei den normalen Verbindungen, sondern auch bei den Isoverbindungen statt.

Das Auftreten der isomeren ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus den Monohalogenderivaten in nicht

gleich grossen Mengen zeigt, dass die Geschwindigkeit, mit der das alkoholische Kali den Halogenwasserstoff abspaltet, in der einen Richtung eine grössere ist, als in der anderen.

Wenn daher bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein gesättigtes oder ungesättigtes Monohalogenderivat, welches das Halogen in der Mitte der Kette enthält, nur ein ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten wird, so folgt daraus noch nicht, dass sich dabei überhaupt kein isomerer ungesättigter Kohlenwasserstoff bildet; es ist vielmehr anzunehmen, dass der isomere Kohlenwasserstoff in so kleiner Menge auftritt, dass er mit gewöhnlichen chemischen Mitteln schwer nachzuweisen ist.

Es finden somit zwei Prozesse gleichzeitig nebeneinander statt; für die Geschwindigkeit der Reaktion eines jeden einzelnen Prozesses gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C\,(A - x)\,(B - x).$$

Es sei nun am Anfange A Molekül des Monohalogenderivats und ebenso viel Moleküle Kali genommen. Bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Monohalogenderivat bilden sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe $(C_n H_{2n})'$ und $(C_n H_{2n})''$, es verschwindet aber während der Reaktion immer dieselbe Anzahl Moleküle vom Halogenderivat, sowie vom Kali; zur Zeit ϑ sei die Anzahl der Moleküle Kali $A - x$, die Anzahl der Moleküle des Halogenderivats $C_n H_{2n+1} X$ wird zur Zeit ϑ auch $A - x$ sein.

Die Geschwindigkeit des ersten Prozesses, d. h. der Bildung des Körpers $(C_n H_{2n})'$, ist den zur Zeit ϑ

vorhandenen Mengen der beiden auf einander wirkenden Körper proportional und wird daher durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = C'(A - x)^2.$$

Die Geschwindigkeit des zweiten Prozesses, d. h. der Bildung des Körpers $(C_n H_{2n})''$, ist ebenfalls den zur Zeit ϑ vorhandenen Mengen der beiden aufeinander wirkenden Körper proportional und wird daher den Ausdruck haben:

$$\left(\frac{dx'}{d\vartheta}\right) = C''(A - x)^2.$$

Die Gesamtgeschwindigkeit der Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus dem Monohalogenderivat wird daher

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (C' + C'')(A - x)^2 = C(A - x)^2 \qquad (I)$$

sein.

Der Verlauf des Prozesses nach zwei oder mehreren Richtungen unter Bildung von isomeren Kohlenwasserstoffen bleibt daher bei den gesättigten und ungesättigten Monohalogenderivaten ohne Einfluss auf den allgemeinen Ausdruck für die Gesammtgeschwindigkeit des Prozesses.

Wir haben vor der Hand keine Mittel, die zwei gleichzeitig verlaufenden Prozesse zu isolieren und die Konstanten C' und C'', jede für sich zu ermitteln; wir können aber die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Monohalogenderivate und die Konstante C ermitteln.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Dihalogenderivate ist der Prozess der Halogen-

wasserstoffabspaltung ein noch komplizierterer. Das alkoholische Kali spaltet den ersten Halogenwasserstoff aus dem Dihalogenderivat unter Bildung von ungesättigtem Monohalogenderivat der Aethylenreihe ab, und dann wiederum aus dem neu entstandenen ungesättigten Monohalogenderivat den zweiten Halogenwasserstoff unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Konstitution $C_n H_{2n-2}$; die Abspaltung des ersten, sowie des zweiten Halogenwasserstoffs findet in den überaus meisten Fällen ebenfalls in der Weise statt, dass gleichzeitig isomere ungesättigte Monohalogenderivate und isomere ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen.

Es sei am Anfange A Molekül des Dihalogens und ebensoviel Moleküle Kali genommen.

Es sei zur Zeit ϑ die Anzahl der Moleküle Kali $A - x$, die Anzahl der Moleküle des Dihalogens wird dann zur Zeit ϑ nicht $A - x$, sondern grösser, und zwar $A - x + y$ sein, wenn y der Anzahl der Moleküle Kali gleich sein wird, welche auf den zweiten Prozess, d. h. auf die Abspaltung des zweiten Halogenwasserstoffes aus dem neuentstandenen ungesättigten Monohalogenderivat, zur Zeit ϑ verbraucht worden sind. Wo sich nur ein ungesättigtes Monohalogenderivat bildet, wird die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Prozesses, d. h. der Abspaltung von einem Halogenwasserstoff aus dem Dihalogenderivate folgenden Ausdruck haben:

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = C(A - x)(A - x + y),$$

und wo sich zwei isomere ungesättigte Monohalogen-

derivate bilden werden, wird die Gesamtgeschwindigkeit des ersten Prozesses durch die Gleichung

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = (C' + C''(A - x)(A - x + y) =$$
$$= C(A - x)(A - x + y)$$

ausgedrückt werden.

Aus den $x - y$ Molekülen des Dihalogenderivats wurden $x - y$ Moleküle Halogenwasserstoff abgespalten und es bildeten sich $x - y$ Moleküle der ungesättigten Monohalogenderivate. Von den letzteren sind zur Zeit ϑ nicht $x - y$ Moleküle, sondern $(x - y) - y = x - 2y$ vorhanden, da y die Anzahl der Moleküle Kali angiebt, welche zur Zeit ϑ auf den zweiten Prozess schon verbraucht wurde. Die Geschwindigeit der Halogenwasserstoffabspaltung bei diesem zweiten Prozess wird daher folgenden Ausdruck haben:

$$\left(\frac{dx'}{d\vartheta}\right) = C'(x - 2y)(A - x),$$

wenn ein ungesättigter Kohlenwasserstoff sich bildet oder den Ausdruck

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = (C^{IV} + C^{V})(x - 2y)(A - x) = C'(x - 2y)(A - x)$$

haben, wenn gleichzeitig sich zwei isomere ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden werden.

Da beide Prozesse gleichzeitig verlaufen, so wird die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses der Abspaltung des ersten und zweiten Halogenwasserstoffs aus den Dihalogenderivaten die folgende sein:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)(A - x + y) + C'(x - 2y)(A - x), \quad \text{(II)}$$

wo y eine Funktion von x ist, welche wir aber näher nicht kennen.

Wir können daher auch die Gleichung nicht integrieren und die Konstanten C und C' durch die beobachteten Werte von x, ϑ und A nicht ausdrücken.

Diese Formel erhält aber einen einfacheren Ausdruck, wenn die Geschwindigkeit des zweiten Prozesses im Verhältnis zu der Geschwindigkeit des ersten Prozesses verschwindend klein ist und das zweite Glied der obigen Gleichung $- C'(x - 2y)(A - x) -$ vernachlässigt werden kann. Dieses wird der Fall sein am Anfang der Reaktion, wo die Grösse x noch klein ist, sowie in denjenigen Fällen, wo die Grösse C' sehr klein ist; die beim zweiten Prozess verbrauchte Menge Kalis wird dann verschwindend klein sein. Die Formel (II) erhält dann die einfachere Form

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)^2$$

und ist der Ausdruck für den Verlauf des ersten Prozesses, d. h. der Abspaltung des ersten Halogenwasserstoffs aus den Dihalogenderivaten.

Die Geschwindigkeit der Abspaltung des zweiten Halogenwasserstoffs aus den ungesättigten Monohalogenderivaten kann man für sich untersuchen, indem man zuerst die ungesättigten Monohalogenderivate darstellt und das alkoholische Kali auf diese einwirken lässt.

Die zur Ermittelung der Geschwindigkeitskonstanten der Halogenwasserstoffabspaltung angestellten Versuche wurden anfangs folgendermassen ausgeführt:

Es wurde von den Halogenderivaten in dünnwandige, am Boden zu einer Kugel ausgeblasene, gewogene Röhrchen so viel hineingebracht, dass die

Menge der genommenen Substanz ca. 0,5 gr Ätzkali entsprechen sollte, wenn auf ein Molekül des Halogenderivats ein Molekül Kali kommen soll.

Die so angefertigten Röhrchen werden dann abgeschmolzen, beide Teile wieder gewogen und auf diese Weise das Gewicht des genommenen Halogenderivats genau bestimmt.

Die abgewogenen Röhrchen wurden in weitere Glasröhren, welche vorher mit einer der genommenen Menge des Halogenderivats genau entsprechenden Anzahl ccm des alkoholischen Kalis vorsichtig gefüllt waren hineingebracht. Die Röhren wurden abgeschmolzen und einer konstanten Temperatur von 100° im Wasserbade von geeigneter Konstruktion ausgesetzt.

Nachdem angenommen werden konnte, dass die Röhren schon die Temperatur des Wasserbades angenommen haben, wurden die Röhren der Reihenfolge nach herausgenommen, das Röhrchen mit Substanz durch Schütteln rasch zertrümmert, das Halogenderivat mit dem alkoholischen Kali gemischt und derselben Temperatur von 100° ausgesetzt. Die Zeit des Zertrümmerns wurde notiert.

Nach bestimmten Zeitintervallen von ca. $^1/_2$ Stunde wurden die Röhren aus dem Wasserbade nach einander herausgenommen, mit kaltem Wasser rasch abgekühlt und der obere Teil der Röhre abgesprengt.

Der Röhreninhalt wurde vorsichtig in ein Becherglas, in welche meine genau abgemessene überschüssige Menge Oxalsäure $^1/_{10}$ *N* zum Binden der restierenden Kalilauge sich befand, hineingebracht, mit Wasser nachgespült und die überschüssige Oxalsäure mit wässeriger Kalilauge zurücktitriert.

Die auf diese Weise für die Geschwindigkeitskonstanten erhaltenen Werte zeigten aber trotz prompter Ausführung des Versuches grosse Schwankungen. Dieses kann darauf zurückgeführt werden, dass es sehr schwer war, die Zeit der Einwirkung genau zu messen und die Temperatur während der ganzen Zeit der Einwirkung konstant zu halten. Es ergab sich aber, dass die Esterifikation, welche zwischen der überschüssigen Oxalsäure und freiem Alkohol vor sich geht, die Hauptursache war, warum die Geschwindigkeitskonstanten der Halogenwasserstofiabspaltung nicht klar zum Vorschein kommen konnten.

Denn es ergab sich, dass bei einer Temperatur von 18°, wo die Fehler bei der Messung der Zeit und Temperatur verschwindend klein sein konnten, die Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr, sondern weniger zum Vorschein kamen.

Es lag klar auf der Hand, dass die Wirkung der Esterifikation bei 18° mehr die Hauptreaktion verdecken konnte, als bei 100°, denn die Geschwindigkeit der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die Halogenderivate ist bei 18° begreiflicherweise kleiner als bei 100°.

Die weiteren Versuche wurden daher von mir in folgender Weise abgeändert.

Zuerst musste das alkoholische Kali von einer solchen Konzentration dargestellt werden, dass die Halogenwasserstoffabspaltung bei einigen gesättigten Halogenderivaten nicht zu langsam und bei den anderen nicht zu rasch verlaufen soll. Das auf Grund vorläufiger Untersuchungen gewählte alkoholische Kali enthielt in 1 ccm 0.0465 g Aetzkali, welches letztere

kohlensäurefrei war. Vorläufige Versuche zeigten dann, dass die Abspaltung des zweiten Halogenwasserstoffs aus den ungesättigten Monohalogenderivaten bei einer Temperatur von 38°—40° bei einigen derselben noch schwach nachweisbar ist, bei 18° dagegen bei allen mit Ausnahme des Allylbromids nicht mehr nachweisbar ist. Da die Dibromide bei 18° noch ziemlich rasch ihren ersten Bromwasserstoff abspalten, so wurde auch diese Temperatur für die entsprechenden Untersuchungen der Dibromide gewählt. Die Monobromide, Monojodide und Dichloride wurden bei 38° untersucht, weil bei 18° die Halogenwasserstoffabspaltung bei ihnen zu langsam verläuft, um gut übereinstimmende Werte für die Konstanten erhalten zu können.

Die Versuche selbst wurden folgendermassen ausgeführt: in ein gewogenes Glasrohr, dessen Boden zu einer dünnwandigen Kugel ausgeblasen und der obere Teil zu einem Trichter ausgezogen war, wurde das Halogenderivat hineingebracht, das Rohr im oberen Teil abgeschmolzen, beide Teile des Rohres gewogen und auf diese Weise die Menge des angewandten Halogenderivats genau bestimmt. Es wurde dann die Anzahl ccm alkoholischen Kalis berechnet, welche genommen werden müssen, wenn auf ein Molekül des Halogenderivats ein Molekül Kali kommen soll. Aus einer Bürette, welche noch $^1/_{20}$ ccm mit voller Genauigkeit bei Anwendung der Lupe ablesen liess, wurden die berechneten ccm alkoholischen Kalis in einen gut schliessenden Druckcylinder hineingelassen, das Rohr mit dem Halogenderivat hineingebracht, zertrümmert und das alkoholische Kali mit dem Halogen-

derivat gut zusammengemischt. Dieses Gemisch von Halogenderivat und alkoholischem Kali wurde dann aus einer Geissler'schen Bürette, die $^1/_{40}$ ccm noch mit blossem Auge ablesen liess, bei einer Temperatur von 18° in dünnwandige Kölbchen verteilt, wobei die Ablesung immer nach 5 Minuten mit einer Lupe vorgenommen war. Die so angefertigten Kölbchen wurden dann geschlossen, einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, der Inhalt nach bestimmten genau abgezählten Zeitintervallen mit Wasser verdünnt, um die weitere Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Halogenderivat aufzuheben, und dann unter Anwendung von Phenolphtalein, als Indikator, bis zur Entfärbung mit einer $\frac{N}{17.84}$ Oxalsäure titriert.

Der Fehler infolge der Ablesung des alkoholischen Kalis konnte nicht grösser als $^1/_{20}$ ccm sein, also bei 100 ccm nicht mehr als 0.05 % ausmachen; der Fehler in Folge der Ablesung des Gemisches von Halogenderivat und alkoholischem Kali aus der Geissler'schen Bürette nicht mehr als $^1/_{80}$ ccm betragen, also bei 10 ccm nicht grösser als 0.12 % sein. Die Zeiten wurden bis auf Sekunden gezählt und konnten zu keinen beachtungswerten Versuchsfehlern führen. Zum Ausgangspunkt der Zählung in den vorliegenden Tabellen wurde beliebig ein Moment gewählt, in welchem die anfänglichen Störungen sich schon ausgeglichen und aufgehoben haben. Die nach der Zeit ϑ ermittelten Mengen des unveränderten Kalis (mit $A - x$ bezeichnet) wurden entsprechend reduziert, als sollte die Anzahl der genommenen ccm alkoholischen Kalis immer derjenigen Anzahl ccm alkoholischen Kalis gleich sein,

welche zur Zeit $\vartheta = 0$ und $x = 0$ die Menge A Ätzkali enthalten hat.

Es mag hier ein Beispiel, wie diese Reduktion und Berechnung ausgeführt werden, angegeben werden, z. B. beim Äthylenbromid bei einer Temperatur von 18°:

Angewandte ccm des Gemisches	$A - x$ auf		x auf		ϑ in Minuten	C
		7.173 reduziert		7.173 reduziert		
7.173		6.2025		0	0	—
7.03	5.1338	5.2395	1.0687	0.9630	24.54′	0.00121
6.94	4.6204	4.7770	1.5821	1.4255	40.2′	0.00120
7.01	4.3178	4.5216	1.8847	1.6809	49.96′	0.00120
6.02	4.2557	4.3513	1.9468	1.8512	56.75′	0.00121
7	4.0665	4.1675	2.1360	2.0350	65.75′	0.00120

Die Integration von

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C\,(A - x)^2 \text{ giebt } C = \frac{x}{A\,(A - x)\,\vartheta}$$

Die Berechnung wurde in allen Tabellen nach der integrierten Formel ausgeführt.

Monojodide.

1 Molekül $C_n H_{2n+1}$ $x = 1$ Molekül KOH.

Äthyljodid $CH_3 . CH_2 J$.

Auf 14.493 g C_2H_5J — 102.96 ccm alkoholisches Kali

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C\,(A - x)^2.$$

$A - x$	x	ϑ	C	T
5.453	0	0	—	
4.232	1.231	33.25	0.00157	
3.959	1.494	43.85	0.00158	38.5°
3.677	1.776	52.85	0.00168	
3.541	1.912	62.82	0.00158	
3.257	2.196	72.75	0.00170	

Propyljodid $CH_3 . CH_2 . CH_2\mathcal{J}$

Auf 10.840 g — 69.7 ccm alkoholisches Kali + 35.39 ccm Alkohol 96%,

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A-x)^2.$$

$A-x$	x	ϑ	C	T
5.851	0	0	—	
5.629	0.222	14.68	0.00046	
5.398	0.453	29.17	0.00049	
5.174	0.677	43.88	0.00051	38.5°
4.933	0.914	59.25	0.00053	
4.7596	1.0914	73.85	0.00053	
4.581	1.270	86.25	0.00055	

Hexyljodid (aus Mannit) $CH_3 . (CH_2)_3 . CH\mathcal{J} . CH_3$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (C'' + C''')(A-x)^2 = C(A-x)^2.$$

Auf 14.9979 g — 87.47 ccm alkoholisches Kali + 42.4 ccm Alkohol 96 %.

$A-x$	x	ϑ	C	T
4.716	0	0	—	
4.216	0.500	16.68	0.00150	
4.129	0.587	31.75	0.00095	
3.932	0.784	45.48	0.00093	38.5°
3.621	1.095	75.76	0.00085	
3.351	1.365	91.17	0.00095	
3.035	1.681	105.75	0.00111	

Isopropyljodid $CH_3 . CH\mathcal{J} . CH_3$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (C'' + C''')(A-x)^2 = C(A-x)^2$$

Auf 10.4106 g — 73.44 ccm Kali.

$A-x$	x	ϑ	C	T
5.983	0	0	—	
5.754	0.229	20.58	0.00032	38°
5.621	0.362	35.08	0.00031	

$A-x$	x	ϑ	C	Y
5.506	0.477	50.16	0.00029	
5.364	0.619	60.16	0.00032	
4.251	1.722	216.5	0.00031	38°
4.067	1.916	231.66	0.00032	
4.059	1.924	244.84	0.00032	

Isoamyljodid $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2J$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A-x)^2.$$

Auf 13.8151 g — 82.47 ccm alkoholisches Kali.

$A-x$	x	ϑ	C	T
5.243	0	0	—	
5.032	0.211	44.73	0.00018	
1.790	3.453	1147.68	0.00032	
1.649	3.594	1367.52	0.00030	38°
1.144	4.099	1648.5	0.00041	
0.9676	4.275	2054.36	0.00041	
0.551	4.692	2307.13	0.00070	

Monobromide.

1 Molekül $C_nH_{2n} +_1 x = 1$ Molekül KOH.

Aethylbromid $CH_3 . CH_2 Br$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A-x)^2.$$

Auf 7.866 g — 84.99 ccm alkoholisches Kali.

$A-x$	x	ϑ	C	T
6.311	0	0	—	
5.973	0.338	9.99	0.00090	
5.573	0.738	22.34	0.00094	
5.289	1.022	32.88	0.00093	39°
5.030	1.281	42.95	0.00094	
4.824	1.488	53.02	0.00092	
4.617	1.694	63.09	0.00092	

Propylbromid $CH_3 . CH_2 . CH_2 Br.$

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)^2.$$

Auf 8.9198 g — 85.42 ccm alkoholisches Kali.

$A - x$	x	ϑ	C	T
6.297	0	0	—	
6.134	0.163	20	0.00021	
5.991	0.306	36.33	0.00022	
5.902	0.395	50.55	0.00021	
5.794	0.503	64.55	0.00021	39°
5.674	0.623	80.12	0.00022	
5.550	0.747	96.24	0.00022	
5.482	0.842	105	0.00022	

Isopropylbromid $CH_3 . CHBr . CH_3.$

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (C'' + C''')(A - x)^2 = C(A = x)^2.$$

Auf 8.8612 g — 84.85 ccm alkoholisches Kali.

$A - x$	x	ϑ	C	T
7.067	0	0	—	
6.919	0.048	29.5	0.00003	
4.405	2.662	947.75	0.00009	
4.162	2.205	1172.75	0.00008	40°
3.277	3.790	1785.41	0.00009	
2.392	4.675	2398.08	0.00012	
1.351	5.716	3842.5	0.00016	

Isobutylbromid $(CH_3)_2 CH . CH_2 Br.$

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)^2.$$

Auf 15.355 g — 80.65 ccm alkoholisches Kali.

$A - x$	x	ϑ	C	T
7.095	0	0	—	
6.968	0.127	62.61	0.00004	
6.589	0.506	271.25	0.00004	
6.548	0.547	302.5	0.00004	39°
6.468	0.627	336.34	0.00004	
6.400	0.695	363.9	0.00004	
6.320	0.775	403.43	0.00004	

Isoamylbromid $(CH_3)_2 CH . CH_2 Br$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)^2.$$

Auf 13.965 g — 108.89 ccm alkoholisches Kali.

$A - x$	x	ϑ	C	T
8.662	0	0	—	
5.003	3.659	985.5	0.00009	
4.368	4.294	1285.5	0.00009	
3.682	4.980	1504.34	0.00010	
2.389	6.273	2658.34	0.00011	38°
1.528	7.134	2894.25	0.00019	
0.736	7.926	4140.5	0.00030	
0.619	8.053	4297.58	0.00035	
0.430	8.232	5465.1	0.00040	

Das von mir durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in Amylen dargestellte Isoamylbromid siedete nach sorgfältiger Fraktionierung bei 108°—108.5° und musste fast ausschliesslich aus $(CH_3)_2 CBr . CH_2 . CH_3$ bestehen das nur wenig $(CH_3)_2 CH . CHBr . CH_3$ beigemengt enthielt.[1]) Diese Verbindung ist durch eine grosse Unbeständigkeit ausgezeichnet, spaltet sehr leicht schon im zerstreuten Lichte Bromwasserstoff ab, und bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, sogar bei 18°, ist die Ausscheidung von BrK und Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff eine vollständige und momentane.

Ungesättigte Monohalogenderivate.

Bei der Untersuchung der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die ungesättigten Monohalogen-

[1]) Wyschnegradsky, Ann. 199.

derivate, welche bei der Abspaltung des ersten Halogenwasserstoffs aus den Dihalogenderivaten: Aethylenbromid, Propylenbromid, Trimethylenbromid, Isoamylenbromid und Aethylenchlorid erhalten wurden, ergab sich, dass bei 40° die Abspaltung des zweiten Bromwasserstoffs sogar nach 3—4 Tagen nur beim Monobromamylen und Propylenbromid kaum nachweisbar ist, bei den anderen nicht nachweisbar. Bei + 18° ist die Bromwasserstoffabspaltung auch beim Monobromamylen und beim Monobrompropylen nicht mehr nachweisbar. Beim Allylbromid ist dagegen die Bromwasserstoffabspaltung auch bei 18° noch eine sehr rasche.

Allybromid $CH_2 = CH \,.\, CH_2\, Br$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)^2.$$

Auf 2.9166 g — 28.39 ccm alkoholisches Kali.

$A - x$	x	ϑ	C	T
4.068	0	0	—	
3.612	0.456	7.5	0.00413	
3.4805	0.5875	10	0.00415	
3.349	0.719	12.5	0.00422	18°
3.241	0.827	14.99	0.00419	
3.133	0.935	17.48	0.00420	
2.944	1.124	24.43	0.00384	

Dibromide.

Äthylenbromid $CH_2\,Br\,.\,CH_2\,Br$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A-x)^2.$$

Auf 13.7339 g — 88.05 ccm alkoholisches Kali.
1 Molekül KOH = 1 Molekül $C_n H_{2n} x_2$.

$A-x$	x	ϑ	C	T
6.2025	0	0	—	
5.533	0.6695	16.16	0.00121	
5.2395	0.963	24.54	0.00121	
5.042	1.1605	30.92	0.00120	
4.777	1.4255	40.2	0.00120	18°
4.5216	1.6809	49.96	0.00120	
4.3513	1.8512	56.75	0.00121	
4.1675	2.035	65.75	0.00120	
4.036	2.1665	71.75	0.00121	

Propylenbromid $CH_3\,CH\,Br\,CH_2\,Br$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (C' + C'')\,(A-x)^2 = C(A-x)^2.$$

Auf 14.4666 g — 89.17 ccm alkoholisches Kali.

$A-x$	x	ϑ	C	T
5.5	0	0	—	
5.317	0.183	7.44	0.00084	
5.153	0.347	14.56	0.00084	
5.028	0.473	20.44	0.00084	18°
4.753	0.747	34.03	0.00084	
4.389	1.111	54.5	0.00084	
4.324	1.716	59	0.00084	

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Propylenbromid entstehen zwei isomere α- und β-Brompropylene $CH_3\,.\,CH = CHBr$ und $CH_3\,.\,CBr = CH_2$[1]) (theoretisch ist noch das Entstehen eines dritten Brom-

[1]) Reboul, Ann. ch. ph. 14, 479.

propylens $CH_2 = CH . CH_2 Br$ möglich), bei weiterer Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht aus α-Brompropylen unsymmetrisches Allylen, aus β-Brompropylen unsymmetrisches Allylen[1]), welchem sich aber noch etwas symmetrisches Allylen beimengt. Bei 18° findet aber die Einwirkung von alkoholischem Kali, wie direkte Versuche gezeigt haben, auf α- und β-Brompropylene nicht statt. Für Propylenbromid bei 18° gilt daher die einfachere Formel $\frac{dx}{d\vartheta} = C(A-x)^2$.

Trimethylenbromid $CH_2 Br . CH_2 . CH_2 Br$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x + y)(A - x) + C'(A - x)(x - 2y).$$

Auf 14.4703 g — 68.89 ccm alkoholisches Kali.

$A-x$	x	ϑ	C[2])	T
6.3107	0	0	—	
6.046	0.2647	22.92	0.00029	
5.9863	0.3244	29.6	0.00029	
5.911	0.3997	36.54	0.00029	18°
5.869	0.4417	41	0.00029	
5.767	0.5437	50.75	0.00030	
5.4675	0.8432	80.32	0.00030	
5.343	0.9677	95.16	0.00030	

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Trimethylenbromid bildet sich Allylbromid; bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Allylbromid bildet sich symmetrisches Allylen. Am Anfang der Reaktion, wo die Menge des Allylbromids im Verhältnis zu der Menge des Trimethylenbromids klein ist, lässt sich noch eine Konstante C gut herausfinden;

[1]) Friedel, Ann. 134.

[2]) C berechnet nach $\frac{dx}{d\vartheta} = C(A-x)^2$

sie wird aber mit der Zunahme der Menge Allylbromids wachsen, da die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffabspaltung beim Allylbromid grösser ist, als die Geschwindigkeit der Abspaltung des Bromwasserstoffes aus dem Trimethylenbromid.

Isobutylenbromid $(CH_3)_2 . CBr . CH_2 Br$.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (CA - x)^2.$$

Auf 15.5296 g — 86.79 ccm alkoholisches Kali.

$A - x$	x	ϑ	C	T
6	0	0	—	
5.541	0.459	20.32	0.00068	
5.4264	0.5736	36.32	0.00067	
5.306	0.694	32.42	0.00067	
5.17	0.83	40	0.00067	18°
5.0215	0.9785	48.3	0.00067	
4.928	1.072	54.25	0.00067	
4.725	1.275	67.12	0.00067	
4.682	1.318	70.09	0.00067	

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutylenbromid entsteht nach Butlerow[1]) α-Bromisobutylen $(CH_3)_2 = C = CHBr$. Der Beweis, dass $C_4 H_7 Br$ die Konstitutionsformel $(CH_3)_2 = C = CHBr$ und nicht $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \gg C.CH_2Br$ besitzt, ist von ihm nicht geführt worden. Theoretisch ist die gleichzeitige Bildung beider Isomeren möglich. Bei 17° und bei 40° findet keine Einwirkung des alkoholischen Kalis auf $C_4 H_7 Br$ statt.

[1]) Butlerow Z. 1870. 524.

Isobutylenbromid $(CH_3)_2 . CBr . CH_2 Br.$

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)^2.$$

Auf 15.355 g — 80.65 ccm alkoholisches Kali + 12.38 ccm Alkohol von 96 %.

$A - x$	x	ϑ	C	T
6.315	0	0	—	
5.871	0.444	19.59	0.00061	
5.792	0.523	23.64	0.00061	
5.701	0.614	28.09	0.00061	
5.566	0.749	34.87	0.00061	18°
5.459	0.856	41.82	0.00059	
5.426	0.889	43.73	0.00059	
5.281	1.034	49.99	0.00062	
5.234	1.081	53.99	0.00061	

Isoamylenbromid $(CH_3)_2 . CBr . CHBr . CH_3.$

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A - x)^2.$$

Auf 16.4432 g — 86.3 ccm alkoholisches Kali + 12.28 ccm Alkohol von 96 %.

$A - x$	x	ϑ	C	T
5.162	0	0	—	
4.533	0.629	32.75	0.00082	
4.422	0.740	37.46	0.00086	
4.297	0.865	43.96	0.00089	18°
4.0185	1.1435	67.54	0.00081	
3.952	1.210	73.65	0.00081	
3.854	1.308	80.79	0.00081	
3.815	1.347	84.72	0.00081	

Der Nachweis der Konstitution des Amylens, Monobromamylens und Valerylens wurde neuerdings von Wildermann geführt. Das Hauptprodukt des Fuselölamylens ist Trimethyläthylen $(CH_3)_2 C = CH . CH_2$. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isoam-

ylenbromid entsteht Monobromamylen von der Konstitutionsformel $(CH_3)_2\,CBr.CH=CH_2$. Theoretisch konnten auch die isomeren ungesättigten Monobromamylene entstehen, sie konnten aber nicht nachgewiesen werden. Bei der Einwirkung einer konzentrirten Lösung von alkoholischem Kali auf Monobromamylen bei 150°—160° entsteht Valerylen von der Konstitution

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle C.CH=CH_2$$ oder wahrscheinlicher

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle C=C=CH_2.$$

Directe von uns mit verdünntem alkoholischem Kali angestellte Versuche haben gezeigt, dass die Abspaltung des Bromwasserstoffs aus dem Monobromamylen bei 40° kaum nachweisbar und bei 18° sogar nach mehrtägiger Einwirkung noch nicht nachweisbar ist. Daher die einfachere Formel für das Isoamylenbromid.

Dichloride.

Äthylenchlorid $CH_2\,Cl.\,CH_2\,Cl.$

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(A-x)^2.$$

Auf 15.142 g — 175.75 ccm alkoholisches Kali.

$A-x$	x	ϑ	C	T
8.757	0	0	—	
8.146	0.611	49.17	0.00017	
7.976	0.766	66.3	0.00017	
7.837	0.920	83.43	0.00016	40.5°
3.519	5.238	1055.37	0.00016	
3.075	5.673	1258.4	0.00017	
2.630	6.127	1461.36	0.00018	

Aethylidenchlorid blieb unverändert bei 3—4-tägiger Einwirkung von alkoholischem Kali bei einer Temperatur von 40.5°.

Ergebnisse.

Beim Durchsehen der oben angeführten Tabellen ergibt sich, dass man überall gut übereinstimmende Geschwindigkeitskonstanten erhält, dass nur bei dem Isopropylbromid, Isoamylbromid und Isoamyljodid, wo die Einwirkung des alkoholischen Kali mehrere Tausende von Minuten dauerte, ein fortwährendes Wachsen der Geschwindigkeitskonstanten sich deutlich bemerkbar macht; wir müssen daher den Schluss ziehen, dass die im Halogenderivat aufgelösten ungesättigten Kohlenwasserstoffe oder das sich während der Reaktion ausscheidende Jodkalium oder Bromkalium resp. Chlorkalium die Reaktion beschleunigt, dass sie in kürzeren Zeitintervallen, wo die Abspaltung des Halogenwasserstoffs rascher verläuft, nur weniger im Stande sind, den Verlauf der Hauptreaktion — der Halogenwasserstoffabspaltung — zu verdecken. Das Isopropyl-, Isoamylbromid, Isoamyljodid werden daher bei höherer Temperatur untersucht werden müssen.

Aus vorliegenden Untersuchungen ergab sich:

1. Die Geschwindigkeitskonstanten sind bei den Jodiden grösser, als bei den entsprechenden Bromiden, bei diesen wieder grösser, als bei den entsprechenden Chloriden.

Name der Verbindung	*C*	*T*
a) Äthyljodid	0.00162	(38.5°)
Äthylbromid	0.00092	(39°)
b) Propyljodid	0.00051	(38.5°)
Propylbromid	0.00022	(39°)
c) Isopropyljodid	0.00032	(38°)
Isopropylbromid	kleiner als das Jodid	(40°)
d) Äthylenbromid	0.00120	(18°)
Äthylenchlorid	0.00017	(40°)

2. Die Geschwindigkeitskonstanten bei der Abspaltung von einem Halogenwasserstoff ist bei den Monohalogenderivaten kleiner, als bei den entsprechenden Dihalogenderivaten.

Name der Verbindung	C	T
a) Äthylbromid	0.00093	(39°)
Äthylenbromid	0.00120	(18°)
b) Propylbromid	0.00022	(39°)
Isopropylbromid	< als 0.00022	(40°)
Propylenbromid	0.00084	(18°)
Trimethylenbromid	0.00029	(18°)
c) Isobutylbromid	0.00004	(39°)
Isobutylenbromid	0.00067	(18°)
d) Isoamylbromid	< als 0.00081	(38°)
Isoamylenbromid	0.00081	(18°)

Eine Ausnahme bildet $C_5 H_{10}.BrH$, welches unbeständig ist und bei 18° ausserordentlich leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Ob mit dem fortwährenden Wachsen der Zahl der negativen Elemente im gesättigten Halogenderivat die Geschwindigkeit der Abspaltung des ersten Halogenwasserstoffs auch fortwährend wächst, kann sich nur bei einer weiteren Untersuchung der Halogenderivate mit höherem Halogengehalt ergeben.

3. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den ungesättigten Monohalogenderivaten verläuft bedeutend langsamer, als diejenige aus gesättigten Monohalogenderivaten; um so mehr ist folglich berechtigt der Schluss, dass die Abspaltung des ersten Halogenwasserstoffs aus den Dihalogenderivaten bedeutend rascher verläuft, als diejenige des zweiten Halogenwasserstoffs.

Eine Ausnahme bildet Allylbromid, bei welchem die Geschwindigkeitskonstante bei 18° grösser ist, als beim Trimethylenbromid und sogar beim Propylenbromid bei derselben Temperatur.

4. Der Einfluss des organischen Radikals tritt deutlich hervor: die Geschwindigkeitskonstanten folgen der Grösse nach bei den Jodiden ebenso, wie bei den Bromiden in folgender Reihe:

a) C. Athyljodid > C. Hexyljodid > C. Propyljodid > C. Isopropyljodid > C. Isoamyljodid.
b) C. Athylbromid > C. Propylbromid > C. Isopropylbromid > C. Isoamylbromid.

Um zu allgemeineren Gesichtspunkten über den Einfluss, welchen die CH_2-Gruppen, die Konstitution des organischen Radikals u. s. w. auf die Grösse der Geschwindigkeitsconstanten ausüben, gelangen zu können, werden noch weitere Glieder der homogenen Reihe in das Untersuchungsgebiet hineingezogen werden müssen.

Karlsruhe, chemisches Laboratorium der Hochschule, 1. August 1891.